

|   |          |  |
|---|----------|--|
| 96-397241/40  | E11      | KAOS 95.01.11  |
| KAOCORP   |          | *JP 08193089-A   |
| 95.01.11 95JP-002539 (96.07.30) C07F 9/09   |          |  |
| Prepn of phosphate(s) with good foaming and stability - by reacting organic hydroxyl cpd with phosphorylating agent C96-125051  |          |  |
| Prepn. of phosphates comprises reacting an organic hydroxyl cpd. with one or more phosphorylating agents selected from P2O5, phosphoric acid and polyphosphoric acid, adding water to the reaction mixt., and hydrolysing pyrophosphate bonds so as to contain pyrophosphate bond-contg. cpds. of 0.05-5 mol.% based on total P-contg. cpds. Pref. hydrolysis is conducted at 60-100 deg.C. The organic hydroxyl cpd. is branched chain alcohols. |          |  |
| <u>ADVANTAGE</u><br>Industrial process for preparing phosphates having good foaming and stability and a high quality.   |          |  |
| In an example, a mixt. of 85% phosphoric acid (23.5g; P2O5: 14.5g, 0.102 mol, H2O: 9.0g, 0.5 mol) and 98.5 wt.% P2O5 (33.3g 0.234 mol) was stirred at 50 deg.C for 0.5 hr., added with Neodol (mfd. by Shell Co., undecanol having a branched chain of 16 wt.%, Mw: 172.9)  |          |  |
|   | E(5-C9C) | (172.9g, 1.00 mol), reacted at 50 deg.C for 3 hrs. gradually added with 98.5 wt.% P2O5 (24.0g, 0.167 mol) at 50 deg.C over 2 hrs., and reacted at 90 deg.C for 8 hrs. The mixt. was added to ion-exchanged water (5.0g per 100g of the mixt.) and hydrolysed at 90 deg.C for 3 hrs. The resulting mixt. was steam distilled using a forced thin film to give a compsn. comprising monoundecyl phosphate (78.8 wt.%), diundecyl phosphate (14.1 wt.%), orthophosphoric acid (6.9 wt.%), unreacted alcohol (0.20 wt.%) and pyrophosphate bond-contg. cpds. (0.08 mol.% based on P-contg. cpds.) except water content. (7pp0085DwgNo.0/0) |

JP 08193089-A

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-193089

(43) 公開日 平成8年(1996)7月30日

|                           |      |           |     |        |
|---------------------------|------|-----------|-----|--------|
| (51) Int.Cl. <sup>4</sup> | 識別記号 | 庁内整理番号    | F I | 技術表示箇所 |
| C 0 7 F 9/09              |      | Z 9450-4H |     |        |

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁)

|           |                 |
|-----------|-----------------|
| (21) 出願番号 | 特願平7-2539       |
| (22) 出願日  | 平成7年(1995)1月11日 |

|          |  |
|----------|--|
| (71) 出願人 | 000000918<br>花王株式会社<br>東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号 |
| (72) 発明者 | 松永 明<br>和歌山県和歌山市西浜1450 花王水軒社宅                |
| (72) 発明者 | 藤生 明<br>和歌山県和歌山市出口中ノ丁10                      |
| (72) 発明者 | 山田 博之<br>和歌山県海南市多田1046-2                     |
| (74) 代理人 | 弁理士 古谷 馨 (外3名)                               |

(54) 【発明の名称】 リン酸エステルの製造法

(57) 【要約】

【目的】 泡立ちが良く、安定性の優れた、高品質のリン酸エステルの工業的製造法の提供。

【構成】 五酸化リン、リン酸およびポリリン酸からなる群から選ばれた1種または2種以上のリン酸化剤と、有機ヒドロキシ化合物とを反応させてリン酸エステルを製造する方法において、上記リン酸化剤と有機ヒドロキシ化合物を反応させて得られる反応生成体に水を加えて、リン含有化合物全量に対するピロリン酸結合を有する化合物の含有量が0.05～5モル%となるように系内に存在するピロリン酸結合を加水分解する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 五酸化リン、リン酸およびポリリン酸からなる群から選ばれる1種または2種以上のリン酸化剤と、有機ヒドロキシ化合物とを反応させてリン酸エステルを製造する方法において、上記リン酸化剤と有機ヒドロキシ化合物を反応させて得られる反応生成体に水を加えて、リン含有化合物全量に対するピロリン酸結合を有する化合物の含有量が0.05～5モル%となるように系内に存在するピロリン酸結合を加水分解することを特徴とするリン酸エステルの製造法。

【請求項2】 60～100℃の温度で加水分解する請求項1記載のリン酸エステルの製造法。

【請求項3】 有機ヒドロキシ化合物が分岐アルコールである請求項1または2記載のリン酸エステルの製造法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

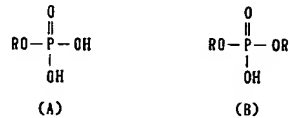
【産業上の利用分野】 本発明はリン酸エステルの製造法に関する。さらに詳しくは、泡立ちが良く、安定性の優れた、高品質のリン酸エステルの製造法に関する。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】 有機ヒドロキシ化合物のリン酸エステルは洗剤、繊維処理剤、乳化剤、防錆剤、液状イオン交換体、または医薬品等として幅広い分野で利用されている。従来、リン酸エステルを工業的に製造する方法としては、有機ヒドロキシ化合物に五酸化リンを反応させる方法があるが、この方法によるとその生成物は下記式(A)で表されるリン酸モノエステルと、下記式(B)で表されるリン酸ジエステルの等モル混合物（以下この混合物をセスキホスフェートと称する）である。

【0003】

【化1】



【0004】（式中、Rは有機ヒドロキシ化合物残基を示す）

しかしながら、リン酸モノエステルとリン酸ジエステルとは物性において大きな差異を有する。例えば、長鎖アルキルアルコール（例えば、ラウリルアルコール）のリン酸モノエステルのアルカリ金属塩およびアルカノールアミン塩は水溶性で起泡力、洗浄力が良好で、毒性が低く、皮膚刺激が少ないので洗剤として優れているのに対し、リン酸ジエステルのアルカリ金属塩およびアルカノールアミン塩は水にほとんど溶解せず、起泡力はほとんどなく、むしろ抑泡性を示す。従ってリン酸ジエステ

ルの含有量が大い上記セスキホスフェートでは高起泡性洗剤としては使用できない。

【0005】そこで、リン酸モノエステル含量の高いリン酸エステルを工業的に安全かつ容易に製造することが強く要望されており、次にあげるようないくつかの方法が報告されている。

① 有機ヒドロキシ化合物とオキシ塩化リンとを反応させて得られるモノホスホロジクロリドを加水分解して得る方法（K. SASSE編：Methoden der Organischen Chemie, 第12/2巻, 163～164頁、及び特開昭50-6426号）。

② 有機ヒドロキシ化合物にあらかじめ五酸化リン1モルに対し、0.5～3モルの水を添加し、次いで五酸化リンを反応させて得る方法（特公昭41-14416号）。

③ 有機ヒドロキシ化合物にオルトリン酸及び五酸化リンを反応させて得る方法（特公昭42-6730号）。

④ 有機ヒドロキシ化合物と縮合リン酸（ポリリン酸）を反応させて得る方法（A.K.Nelsonら, Inorg. Chem., 2, 775(1963), またはF.B.Clarkeら, J. Amer. Chem. Soc., 88, 4401(1966) 及び特公昭43-26492号）。

⑤ 有機ヒドロキシ化合物と縮合リン酸（ポリリン酸）を反応させた後、過剰リン酸を回収し濃縮再利用する方法（特開昭61-17594号）。

⑥ 有機ヒドロキシ化合物を五酸化リン、リン酸およびポリリン酸からなるリン酸化剤とリン酸分が過剰の状態での第一段目のリン酸化反応を行い、次いで化学量論量になるように有機ヒドロキシ化合物を加えて第二段目の反応を行って得る方法（特公昭57-61358号）。

⑦ 水の存在下において有機ヒドロキシ化合物と五酸化リンとを反応させる際に水蒸気を吹き込みながらリン酸化反応を行って得る方法（特公平5-66958号）。

⑧ ポリリン酸と有機ヒドロキシ化合物とを反応させ、次いで化学量論量になるように五酸化リンを加える方法（特願平6-224593号）。

⑨ 有機ヒドロキシ化合物を、五酸化リンと水、リン酸およびポリリン酸から選ばれる1種または2種以上のものと混合したリン酸化剤と反応させる方法（特願平6-306364号）。

【0006】これらの方法の中で、①、②、③、④および⑦の方法については次のような欠点を有する。即ち、①の方法では1モルのリン酸モノエステルを得るのに3モルの塩化水素が発生し、この処理および作業環境等に問題があり、また、塩化水素によりアルキルクロライドを副生しリン酸モノエステルの収率を上げるのが困難である。②及び③の方法では、リン酸モノエステルとリン酸ジエステルの比率のみをみれば、水またはオルトリン酸量を多くすればリン酸モノエステルの割合が多くなるが、その反面リンの反応率が低くなり、オルトリン酸の生成量が増大する。このオルトリン酸の製品への混入は使用用途によっては好ましくからざる影響を与え、その利

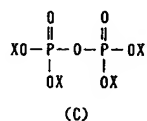
用分野が制限されるとともに生成物の製品価値を低下させる。例えば、長鎖アルキルアルコールのリン酸モノエステルのモノナトリウム塩をペースト状の洗浄剤として使用する場合、オルトリン酸が多量に存在すればリン酸ジナトリウムが析出し使用上好ましくない。

【0007】④の方法では、リン酸モノエステルを選択的に得ることができるが、反応により副生するオルトリン酸の生成量はポリリン酸の平均縮合度の逆数にはば一致するため、製品へのオルトリン酸の混入は避けられず、前記と同様な問題が生じる（無機オルトリン酸の生成量を少なくするには、縮合度の非常に高いポリリン酸を使用しなければならないが、高縮合度のポリリン酸を工業的に製造するのは、製造釜の材質等の制限から極めて困難である）。⑦の方法ではリン酸モノエステルとリン酸ジエステルの比率は水蒸気を吹き込むことによりリン酸モノエステルの割合は大きくなるが、その反面オルトリン酸量が多くなり、②、③、④の方法と同様な問題が生じる。

【0008】従って、工業的製造法としては⑤、⑥、⑧および⑨の方法が好ましい。しかしながら、このような五酸化リン、リン酸およびポリリン酸からなる群から選ばれた1種または2種以上のリン酸化剤を用いて有機ヒドロキシ化合物をリン酸化して得られたリン酸エステル中には、例えば、ピロリン酸あるいはピロリン酸エステル等のピロリン酸結合を有する下記式(C)

【0009】

【化2】



【0010】(式中、Xは水素原子または有機ヒドロキシ化合物残基を示す。)で表される化合物が残存しており、得られたリン酸エステルの塩をペースト状の洗浄剤として使用する場合、得られたペーストを固くしてその商品価値を低下させるといった欠点を有していた。また、副生したオルトリン酸を抽出分離する際、反応が終了してすぐに抽出操作を行うと分層速度が遅くなり、しかも分層性も悪くするといった欠点を有していた。この解決方法として、リン酸化反応後、該反応生成体に水を加えて50～100℃にて加水分解して完全にピロリン酸結合を分解する方法も提案されている(特公平3-33160号)。

【0011】しかし、有機ヒドロキシ化合物として分岐アルコールを用い、この分岐アルコールをリン酸化してリン酸エステルを製造する場合、該生成体に水を加えて完全に加水分解するには、相当厳しい条件で行わなければならない。このような厳しい条件下ではリン酸エス

ル自体の分解も起こり、例えば、ダイアドール115L(三菱化成工業(株)製商品名、 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OH}:\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{OH}:\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{OH}=47:31:22$ (重量比)の混合アルコール、分岐率(全アルコール重量中の分岐アルコールの重量%、以下同じ)50%)を用いたリン酸エステルの場合、泡立ちの低下および保存安定性が悪くなり、完全にピロリン酸結合を加水分解すると、品質の低下が起こる。

【0012】従って、本発明の目的は、泡立ちが良く、安定性の優れた、高品質のリン酸エステルの工業的製造法を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】かかる現状において、本発明者らは、リン酸エステルの工業的製造法について鋭意研究を行った結果、有機ヒドロキシ化合物をリン酸化剤によりリン酸化した後、該反応生成体に対して、ピロリン酸結合を有する化合物が一定割合で残存するように加水分解条件を制御すれば、泡立ちが良く、しかも安定性の優れた高品質なリン酸エステルが得られることを見出し、本発明を完成した。すなわち、本発明は、五酸化リン、リン酸およびポリリン酸からなる群から選ばれた1種または2種以上のリン酸化剤と、有機ヒドロキシ化合物とを反応させてリン酸エステルを製造する方法において、上記リン酸化剤と有機ヒドロキシ化合物を反応させて得られる反応生成体に水を加えて、リン含有化合物全量に対するピロリン酸結合を有する化合物の含有量が0.05～5モル%となるように系内に存在するピロリン酸結合を加水分解することを特徴とするリン酸エステルの製造法を提供するものである。

【0014】本発明において、リン酸エステル中のピロリン酸結合を有する化合物の確認は、例えば、 $^{31}\text{P}$ -NMRにより容易に分析でき(油化学、39巻、第4号、250～258頁、1990年)、ケミカルシフトの違いによりオルト体とピロ体の識別ができ、しかも、定量的に測定できる。ピロリン酸結合を有する化合物は、上記②～⑧、⑩および⑪の方法で得られたリン酸エステル中にも存在し、製造条件によっては⑦の方法で得られたリン酸エステル中にも存在するものであり、これらリン酸エステルをペースト状の洗浄剤として使用する場合にはこの加水分解操作が必要となってくる。また、上記⑤の方法で得られた反応混合物から、オルトリン酸を除去するために溶媒抽出するとき、この場合にもピロリン酸が存在するとその分層性を悪くするものであり、この加水分解操作が必要となってくる。

【0015】従来、この加水分解操作により、ピロリン酸結合を完全に加水分解するような条件を選択することが常套手段と考えられてきたが、詳細に検討したところ、有機ヒドロキシ化合物の種類によっては、特に有機ヒドロキシ化合物として分岐アルコールを用いた場合、上記②～⑧の方法でリン酸化し、該反応生成体に水を加えて加水分解するとき、完全にピロリン酸結合が分解さ

れる条件を選べば、リン酸エステル自身も分解を受け、性能、安定性等の品質が低下することがわかった。すなわち、特定の有機ヒドロキシ化合物を用いてリン酸エステルを製造する場合、加水分解条件としては、リン含有化合物全量に対してピロリン酸結合を有する化合物の含有量が0.05～5モル%となるような条件を選択することが重要であることがわかったのである。ピロリン酸結合を有する化合物の含有量が0.05モル%未満であると泡立ちの低下および保存安定性が悪くなり、リン酸エステルの品質が低下する。また5モル%を超えると、得られたリン酸エステルの塩をペースト状の洗浄剤として使用する場合、得られたペーストを固くしてその商品価値を低下させたり、オルトリン酸を除去するための溶媒抽出の操作性が悪くなる。

【0016】本発明において、加水分解操作は、上記のようなリン酸化剤で有機ヒドロキシ化合物をリン酸化した後、系内に存在するピロリン酸結合を有する化合物と等モル以上の水を加えて加水分解すればよいが、加水分解を速やかに行うためには過剰の水を加えるのが好ましい。例えば、五酸化リンを主なリン酸化剤として用いて有機ヒドロキシ化合物をリン酸化する場合（例えば、上記③、④、⑤の方法）には、該反応生成物に対し1～15重量%、好ましくは3～10重量%の水を加えて加水分解を行う。また、ポリリン酸をリン酸化剤として有機ヒドロキシ化合物をリン酸化する場合（例えば、上記⑥、⑦の方法）には、未反応の過剰分のリン酸を水溶液にしたときに、オルトリン酸濃度が80～95重量%になるように水を加えるのが好ましい。本発明における加水分解の温度は60～100℃で行うのがよく、また、加水分解反応を速やかにけい、かつ、リン酸エステルの分解を選けるためには70～90℃で行うのが好ましい。

【0017】上記のように加水分解して得られたリン酸エステルは、そのまま用いてもよいが、使用用途によっては、更に以下の後処理を加えることが好ましい。すなわち、香粧品用途に用いるリン酸エステルは、比較的匂いのよいものが要求されるが、アルキル鎖長によっては該リン酸エステル生成物をさらに脱臭することが好ましい。脱臭方法は水蒸気蒸留、抽出および晶析等いずれの方法でもよく、例えば、上記⑤の方法にてリン酸エステルを得て、これに水を加えて加水分解したものをさらに薄膜による水蒸気蒸留にて脱臭した場合、ニオイ成分とともに加水分解で加えた過剰の水も除去される。また、上記⑥の方法で得たリン酸エステルに水を加えて加水分解した後、過剰のリン酸を除去するために、低級アルコールと水を加えて抽出を行うが、加水分解で加えた水は何ら差し支えはなく、リン酸の除去が可能である。

【0018】本発明において、有機ヒドロキシ化合物としては炭素数6～30、好ましくは8～24の直鎖または分岐鎖の飽和または不飽和の脂肪族アルコール、あるいは当該脂肪族アルコールまたはアルキルフェノール（アル

キル基の炭素数6～20)のアルキレンオキシサイド(炭素数2～4)付加物(付加モル数1から100)等が挙げられるが、分岐アルコール、とりわけ分岐率が10重量%以上の分岐アルコールを用いた場合に特に有効である。

【0019】具体的な有機ヒドロキシ化合物としては、例えば、オクタノール、ノニルアルコール、デシルアルコール、ウンデシルアルコール、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、ペンタデシルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、2-エチルヘキサノール、イソオクタノール、イソノナノール、イソデカノール、イソトリデカノール等のアルコールが挙げられ、さらに合成アルコールとして、オキソコール(日産化学工業(株)製商品名)、ダイヤドール(三菱化成工業(株)製商品名)、ドパノール(三菱油化(株)製商品名)、リネポール(昭和シェル化学(株)製商品名)、ネオドール(Shell製商品名)、ライアール(Eni Chem.製商品名)等が挙げられ、これらの有機ヒドロキシ化合物の単独または混合物を使用することができ

る。

【0020】

【発明の効果】本発明の方法によると、リン酸エステルの品質を低下させることなく、その使用目的によっては好ましからざる影響を与えるピロリン酸結合を有する化合物を低減でき、泡立ちが良く、安定性の優れた、高品質のリン酸エステルを製造することができる。

【0021】

【実施例】以下実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0022】実施例1

1000mlの反応容器に85%リン酸23.5g ( $P_2O_5 = 14.5g$  (0.102モル)、水=9.0g (0.5モル))と五酸化リン(有効分98.5wt%) 33.3g (0.234モル)を加え、50℃で0.5時間攪拌した。次いでネオドール1(シェル製商品名、分岐率16重量%のウンデカノール、 $M_w = 172.9$ ) 172.9g (1.00モル)を加えた後、50℃で3時間反応させた。この反応液に五酸化リン(有効分98.5wt%) 24.0g (0.167モル)を50℃にて徐々に2時間で添加し、さらに90℃で8時間反応させた。このときの反応混合物中には、ピロリン酸結合を有する化合物は、リン含有化合物全量に対して13.0モル%存在していた。その後、この反応混合物 100g に対して 5.0g の割合でイオン交換水を加え、90℃で3時間加水分解を行った。このようにして得られた反応物の水分を除いて計算した組成は、モノウンデシルリン酸7.5重量%、ジウンデシルリン酸13.6重量%、オルトリン酸 6.6重量%、未反応アルコール 3.9重量%であった。また、この反応混合物中には、ピロリン酸結合を有する化合物は、リン含有化合物全量に対して 0.10モル%存在していた。更にこの反応物を強制薄膜による水蒸気蒸留装置を用いて脱臭を行った。得られた残

渣の水分を除いた組成は、モノウンデシルリン酸78.8重量%、ジウンデシルリン酸14.1重量%、オルトリン酸6.9重量%、未反応アルコール0.20重量%であった。ピロリン酸結合を有する化合物は、リン含有化合物全量に対して0.08モル%存在していた。

【0023】尚、生成物の組成分析は、リン酸モノエステル、リン酸ジエステルおよびオルトリン酸については、ジエチルエーテル抽出により水層にオルトリン酸、エーテル層にリン酸モノエステルおよびジエステルを分離し、各層を電位差滴定することにより求めた。また、未反応アルコールについては、石油エーテルで抽出する方法で行った。ピロリン酸結合を有する化合物の分析は<sup>31</sup>P-NMRにより測定した。

#### 【0024】実施例2

1000mlの反応容器に75%リン酸19.7g ( $P_2O_5 = 10.7g$  (0.075モル)、水=9.0g (0.5モル))と五酸化リン(有効分98.5wt%) 37.2g (0.258モル)を加え、60°Cで0.5時間攪拌した。次いでダイアドール115L(三菱化成工業(株)製商品名、 $C_{11}H_{23}OH$ : $C_{11}H_{21}OH$ : $C_{11}H_9OH = 47:31:22$ (重量比)の混合アルコール、分枝率50%、 $M_w = 190.7$ ) 190.7g (1.00モル)を加えた後、60°Cで2時間反応させた。この反応液に五酸化リン(有効分98.5wt%) 24.0g (0.167モル)を60°Cにて徐々に2時間で添加し、さらに80°Cで10時間反応させた。このときの反応混合物中には、ピロリン酸結合を有する化合物は、リン含有化合物全量に対して14.0モル%存在していた。その後、この反応混合物100gに対して10.0gの割合でイオン交換水を加え、90°Cで3時間加水分解を行った。このようにして得られた反応物の水分を除いて計算した組成は、モノアルキルリン酸76.0重量%、ジアルキルリン酸13.8重量%、オルトリン酸6.1重量%、未反応アルコール4.1重量%であった。また、この反応混合物中には、ピロリン酸結合を有する化合物は、リン含有化合物全量に対して0.12モル%存在していた。更にこの反応物を強制薄膜による水蒸気蒸留装置を用いて脱臭を行った。得られた残渣の水分を除いた組成は、モノアルキルリン酸79.1重量%、ジアルキルリン酸14.4重量%、オルトリン酸6.3重量%、未反応アルコール0.25重量%であった。ピロリン酸結合を有する化合物は、リン含有化合物全量に対して0.10モル%存在していた。

#### 【0025】比較例1

耐圧容器に実施例2で得られたリン酸化反応終了物(リン含有化合物全量に対してピロリン酸結合を有する化合物を14.0モル%含有)100gに対して、20gの割合でイオン交換水を加え、105°Cで3時間加水分解を行った。このようにして得られた反応物の水分を除いて計算した組成は、モノアルキルリン酸72.2重量%、ジアルキルリン酸13.1重量%、オルトリン酸7.9重量%、未反応アルコール6.8重量%であった。また、この反応混合物中には、ピロリン酸結合を有する化合物は、リン含有化合物

全量に対して0.02モル%と非常に低減していたが、リン酸エステルの収率は実施例2に対して95%に低下した。

#### 【0026】実施例3

1000mlの反応容器にダイアドール115L(実施例2と同じもの) 190.7g (1.00モル)および116%ポリリン酸56.3g ( $P_2O_5 = 47.3g$  (0.333モル)、水=9.0g (0.5モル))を加えた後、60°Cで2時間反応させた。この反応液に五酸化リン(有効分98.5wt%) 24.0g (0.167モル)を徐々に加え、さらに80°Cで10時間反応させた。このときの反応混合物中には、ピロリン酸結合を有する化合物は、リン含有化合物全量に対して15.1モル%存在していた。その後、この反応混合物100gに対して10.0gの割合でイオン交換水を加え、90°Cで3時間加水分解を行った。このようにして得られた反応物の水分を除いて計算した組成は、モノアルキルリン酸75.8重量%、ジアルキルリン酸14.0重量%、オルトリン酸6.0重量%、未反応アルコール4.2重量%であった。また、この反応混合物中には、ピロリン酸結合を有する化合物は、リン含有化合物全量に対して0.15モル%存在していた。更にこの反応物を強制薄膜による水蒸気蒸留装置を用いて脱臭を行った。得られた残渣の水分を除いた組成は、モノアルキルリン酸79.1重量%、ジアルキルリン酸14.4重量%、オルトリン酸6.3重量%、未反応アルコール0.25重量%であった。ピロリン酸結合を有する化合物は、リン含有化合物全量に対して0.12モル%存在していた。

#### 【0027】実施例4

1000mlの反応容器にステアリルアルコール( $M_w = 272.5$ ) 272.5g (1.0モル)および85%リン酸23.5g ( $P_2O_5 = 14.5g$  (0.102モル)、水=9.0g (0.5モル))を加え、80°Cで0.5時間攪拌した。次いで五酸化リン(有効分98.5wt%) 57.3g (0.398モル)を徐々に加え、90°Cで10時間反応させた。このときの反応混合物中には、ピロリン酸結合を有する化合物は、リン含有化合物全量に対して12.1モル%存在していた。その後、この反応混合物100gに対して5.0gの割合でイオン交換水を加え、90°Cで3時間加水分解を行った。このようにして得られた反応物の水分を除いて計算した組成は、モノステアリルリン酸73.0重量%、ジステアリルリン酸18.2重量%、オルトリン酸4.6重量%、未反応アルコール4.2重量%であった。また、この反応混合物中には、ピロリン酸結合を有する化合物は、リン含有化合物全量に対して0.06モル%存在していた。

#### 【0028】実施例5

2000mlの反応容器にダイアドール115L(実施例2と同じもの) 190.7g (1.00モル)、ノルマルヘキサン190.7gおよび106%ポリリン酸554.7g ( $P_2O_5 = 425.8g$  (3.00モル)、水=128.9g (7.16モル))を加えた後、70°Cで12時間反応させた。このときの反応混合物中には、ピロリン酸結合を有する化合物は、リン含有化合物全量に対して16.2モル%存在していた。その後、この反応混合物

100gに対して15.0gの割合でイオン交換水を加え、70℃で3時間加水分解を行った。このようにして得られた反応物混合物中には、ピロリン酸結合を有する化合物は、リン含有化合物全量に対して0.72モル%存在していた。この反応混合物 100gに対して、ノルマルヘキサン 35g、エタノール15gおよび水30gを加えて、50℃に加温して、十分に攪拌混合した。30分の混合の後、50℃に保ちながら静置したところ、速やかに透明なノルマルヘキサン層（上層）と透明な水層（下層）に分離した。このとき上層中の水分およびノルマルヘキサンを除いて計算した組成は、モノアルキルリン酸90.7重量%、ジアルキルリン酸 4.8重量%、オルトリン酸 2.5重量%、未反応アルコール 2.0重量%であった。また、この反応混合物中には、ピロリン酸結合を有する化合物は、リン含有化合物全量に対して0.65モル%存在していた。

#### 【0029】比較例2

実施例5で得られたリン酸化反応終了物（リン含有化合物全量に対してピロリン酸結合を有する化合物を16.2モル%含有）に、実施例5と同様にノルマルヘキサン、エタノールおよび水を加えて50℃に保ちながら30分間攪拌した後静置した。30分間経過後も、上層および下層ともに白濁し、中間層も存在していた。この上層中にはピロリン酸結合を有する化合物は、リン含有化合物全量に対して12.0モル%存在しており、この状態で組成分析できないために、上層 100gに対して水を15.0g添加して70℃で3時間ピロリン酸結合を加水分解した。このとき上層中の水分およびノルマルヘキサンを除いて計算した組成は、モノアルキルリン酸86.2重量%、ジアルキルリン酸

\*ン酸 4.5重量%、オルトリン酸 7.9重量%、未反応アルコール 1.4重量%であった。また、この反応混合物中には、ピロリン酸結合を有する化合物は、リン含有化合物全量に対して0.11モル%存在していた。

#### 【0030】比較例3

実施例5で得られたリン酸化反応終了物（リン含有化合物全量に対してピロリン酸結合を有する化合物を16.2モル%含有）100gに対して30.0gの割合でイオン交換水を加え、耐圧容器中で90℃で4時間加水分解を行った。このようにして得られた反応混合物中には、ピロリン酸結合を有する化合物は、リン含有化合物全量に対して0.02モル%と非常に低減していた。この反応混合物 100gに対して、ノルマルヘキサン35g、エタノール15gおよび水30gを加えて、50℃に加温して、十分に攪拌混合した。30分の混合の後、50℃に保ちながら静置したところ、速やかに透明なノルマルヘキサン層（上層）と透明な水層（下層）に分離した。このとき上層中の水分およびノルマルヘキサンを除いて計算した組成は、モノアルキルリン酸90.7重量%、ジアルキルリン酸 4.8重量%、オルトリン酸 2.5重量%、未反応アルコール 5.5重量%であった。また、この反応混合物中には、ピロリン酸結合を有する化合物は、リン含有化合物全量に対して0.02モル%存在していた。

【0031】実施例1～5および比較例1～3の結果をまとめて表1に示す。

【0032】

【表1】

|      | 有機ヒドロキシ化合物の種類 | リン酸モノエステル純度 <sup>*1</sup><br>(重量%) | オルトリン酸量 <sup>**</sup><br>(重量%) | 反応率<br>(%) |
|------|---------------|------------------------------------|--------------------------------|------------|
| 実施例1 | ネオドール1        | 84.8                               | 7.37                           | 94.1       |
| 実施例2 | ダイアドール115L    | 84.6                               | 6.79                           | 94.2       |
| 比較例1 | ダイアドール115L    | 84.6                               | 9.26                           | 90.1       |
| 実施例3 | ダイアドール115L    | 84.4                               | 6.68                           | 94.0       |
| 実施例4 | ステアリアルアルコール   | 80.0                               | 5.04                           | 94.0       |
| 実施例5 | ダイアドール115L    | 95.0                               | 2.62                           | 97.3       |
| 比較例2 | ダイアドール115L    | 95.0                               | 8.71                           | 97.4       |
| 比較例3 | ダイアドール115L    | 95.0                               | 2.72                           | 92.0       |

【0033】注）

\*1: 加水分解後の反応物のリン酸モノエステル純度で、下記式で表される値である。

※【0034】

【数1】

$$\frac{\text{リン酸モノエステル含量}}{\text{リン酸モノエステル含量} + \text{リン酸ジエステル含量}} \times 100$$

【0035】\*2: 加水分解後の反応物のオルトリン酸量

【0036】

で、下記式で表される値である。

50 【数2】

(7)

特開平8-193089

11

12

オルトリン酸含量

$\frac{\text{リン酸モノエステル含量} + \text{リン酸ジエステル含量}}{\text{リン酸モノエステル含量} + \text{リン酸ジエステル含量}} \times 100$